

007770227

WPI Acc No: 89-035339/198905

Electroconductive pyrrole polymer film prepn. - by electromechanically polymerising pyrrole cpd. to deposit polymer on cathode plate conveyed endlessly in parallel with anode plate

Patent Assignee: HITACHI CABLE LTD (HITD)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 63308032	A	19881215	JP 87143588	A	19870609		198905 B
JP 95103228	B2	19951108	JP 87143588	A	19870609	C08G-061/12	199549

Priority Applications (No Type Date): JP 87143588 A 19870609

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 63308032	A		6			
-------------	---	--	---	--	--	--

JP 95103228	B2		5	Based on		JP 63308032
-------------	----	--	---	----------	--	-------------

Abstract (Basic): JP 63308032 A

Film is prepd. continuously by electrochemically polymerising a pyrrole cpd. solely or in combination with a comonomer in a soln. contg. an electrolyte to deposit the (co)polymer on a cathode plate which is conveyed endlessly in parallel with the anode plate conveyed endlessly.

The pyrrole cpd. is, e.g., pyrrole, N-alkyl pyrrole, N-aryl pyrrole, 3,4-dialkyl pyrrole, 3,4-diaryl pyrrole 3-alkyl-4-aryl pyrrole or 3-aryl-4-alkyl pyrrole. The comonomer is, e.g., furan, thiophene, thiazole, oxazole, tiadiazole, imidazole, pyridine, 3,5-dimethyl pyridine, pyrazine or 3,5-dimethyl pyrazine. The wt. ratio of pyrrole/comonomer=1/99-99/1. The electrochemical polymerisation is carried out by anodically oxidising the pyrrole combined opt. with the comonomer in an organic solvent (e.g., alcohol, ether (e.g., 1,2-methoxyethane, dioxane, tetrahydrofuran), acetone, acetonitrile, dimethyl formamide, dimethyl sulphoxide, methylene chloride, N-methyl pyrrolidone, propylene carbonate, etc.) in the presence of a conductive salt comprising cation (e.g., Li(+), Na(+), K(+), tetramethyl ammonium ion, tri-n-butyl ammonium ion or triphenyl phosphonium ion, etc.) and an anion (e.g., BF₄⁻, AsF₄⁻, AsF₆⁻, SbF₄⁻, SbCl₅⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, C₆H₅COO⁻, C₆H₅SO₃⁻, etc.). The deposited polypyrrole polymer is stripped from the endless belt with a scraper or doctor knife.

USE/ADVANTAGE - The process provides continuously and economically a high grade conductive polypyrrole film without degradation in functionality of the anode. The film is usable as conductive material for switches, breakers, etc. as electrodes for sec. batteries, etc., or semiconductor elements, photoelectric elements, solar cells, etc. and as antistatic agent for plastics, etc.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-308032

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月15日

C 08 G 61/12
C 08 J 5/18
H 01 B 1/12NLJ
CEZ2102-4J
8720-4F
8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性フィルムの製造方法

⑯ 特 願 昭62-143588

⑰ 出 願 昭62(1987)6月9日

⑱ 発 明 者 柏 崎 茂 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 小 西 史 郎 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑳ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 薄田 利幸

明 細 書

1. 発明の名称 導電性フィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ビロール又はビロールとモノマーとを電解質溶液中で電気化学的に重合させ、生成する重合体を該溶液中に配置されている陽極板の表面にフィルム状に析出させることによりビロール重合体のフィルムを製造する方法において、該溶液中に陽極部材と陰極部材を平行かつ連続的に移動させることを特徴とするビロール重合体フィルムの連続的製造方法。

(2) 平行かつ連続的に移動する陽極部材と陰極部材の間にビロール又はビロールとモノマーとを含む電解質液を通過させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のビロールのフィルム状重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は導電性フィルムの製造方法に関するものであり、特にビロールをモノマー成分とする重

合体からなる導電性フィルムの製造方法に関するものである。

本発明によって製造される導電性複合フィルムは、例えば開閉器、スイッチ、遮蔽板等のような導電性材料；蓄電系、バッテリー等における電極材；遮蔽材料；半導体系子；太陽電池等の光電変換素子；解媒；プラスチックの帯電防止加工剤として広範な技術分野において利用される。

〔従来の技術〕

従来、導電性高分子化合物としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリビロール、ポリチエニレン、ポリチオフェン、ポリピリダジン等多数が知られている。これらの重合体は、ドーピング（高分子化合物の酸化、還元）をすると、通常 $1 \sim 1,000 \text{ s/cm}$ の電導度活性を示すようになる。これらの導電性高分子化合物は、各種公知の方法で容易に合成される。例えば米国特許第3,574,072号明細書或いは「J.C.S.Chem.Comm.」誌（1972年刊行）

第635頁以降の報文等に記載されているように、ポリピロールの場合は、ピロールの有機溶媒溶液に、 BF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等のアニオンを含む、例えばテトラフルオロボロ酸アンモニウム等の導電性塩を加えて電解を行うと、例えば ClO_4^- イオンがピロールの重合体にドーピングした状態で陽極部材上にフィルム状で生成する。この重合体の合成において、導電性塩の陰イオンが錯生成剤として作用し、ピロール重合体と錯生成剤からの系が導電性を呈するのである。ピロールの電気化学的重合は、通常内部に白金等の貴金属の電極部材を配置した電解槽の電解液中にピロールを入れ、通電して陽極酸化を行い、陽極部材上にピロール重合体を析出させ、フィルム状体に形成させている。

しかし、この従来技術において、得られるピロール重合体“ポリピロール”のフィルムの大きさが、電極部材面の大きさによって制限されてしま

い、そのような固定され、しかも特定の大きさの電極面を有する電極部材では、大幅の或いは長尺のフィルムの製造は、事実上不可能であった。そこでその後、例えば特開昭59-23889号公報に記載されているごとく、上記のポリピロールの重合反応装置において、陽極部材として、例えば連続して回転し、電解質溶液中に絶えず新たな陽極面を形成するドラムやエンドレスベルトのような陽極部材を使用する方法が開発され、初めて大幅の或いは長尺の重合体フィルムを製造することが可能となった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の方法において長時間の製造操作を続けると、反応槽内に長時間浸漬されている陰極部材は、その陰極活性を失ってしまい、度々陰極部材を交換しなければならないという問題があった。そのため、實際上大きな或いは長いフィルムを長時間連続して製造することができなかった。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明は、上述した従来技術における問題点を解決し、任意の大きさのピロール重合体フィルムを簡単かつ連続的に製造することができる新規な方法を提供することを目的とするものである。即ち本発明は、ピロール又はピロールとモノマーとを電解質溶液中で電気化学的に重合させ、生成する重合体を該溶液中に配置されている陽極部材の表面にフィルム状に析出させることによりピロール重合体のフィルムを製造する方法において、該溶液中に、陽極部材と陰極部材を平行かつ連続的に移動させることを特徴とするピロール重合体フィルムの連続的製造方法であり、さらに上述のごとく平行に移動する陽極部材と陰極部材の間にピロール又はピロールとモノマーとを含む電解質液を通過させることを特徴とするピロールのフィルム状重合体の製造方法である。

以下本発明を詳細に説明する。

上述したように本発明は、ピロール又はピロールとモノマーとを電解質溶液中で電気化学的に重合させることを特徴とする。そして本発明にお

いて使用されるピロールとしては、ピロール、N-アルキルピロール、N-アリールピロール、炭素原子がモノアルキル置換され、又はジアルキル置換されたピロール、炭素原子がモノハロゲン置換され、又はジハロゲン置換されたピロール等がある。そして置換されたピロールとしては例えば3,4-ジアルキルピロール、3,4-ジアリールピロール、3-アルキル-4-アリールピロール、3-アリール-4-アルキルピロールで、特に炭素原子数1~4のアルキル基、フェニル基やトリル基、キシリル基等のアリール基、クロル置換した3,4-ジクロロピロール等があり、いずれも好ましい例である。上述した各種のピロールと混合し、共重合させるモノマーとしては、アセチレンのごときアルキン、オリゴフェニレン、アセナフテン、フェナントレンもしくはテトラセン等のことき多核芳香族化合物、その他5員及び/又は6員の複素環式芳香族化合物、さらに他の異種芳香環化合物、特に環系中に1~3個の異種原子を含有し、かつ該異種原子もしくは環状炭素

原子で例えばアルキル基、特に炭素原子数1～6個の炭素原子を有するアルキル基によって置換されていてもよい異節芳香環化合物(陽極酸化を簡単に実施することができるように、好ましくは少なくとも2個の環炭素原子は、置換されていないもの。)等がある。そして好適なモノマーとしての異節芳香環化合物には、フラン、チオフェン、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、イミダゾール、ピリジン、3,5-ジメチルピリジン、ピラジン、及び3,5-ジメチルピラジン等がある。特に5員の異節芳香環化合物、例えばフラン、チオフェン、チアゾール、チアジアゾールが好ましいものである。本発明において、ピロールを他のモノマーと共に使用する場合、両者の好ましい混合比は、広い範囲内にあり、具体的には1:99～99:1(重量比)の範囲内の値とすることができる。

フィルム状重合体を製造するためには、ピロール或いはピロールとモノマーとを電解質溶液中で適当な導電性塩の存在下に陽極酸化し、かつそ

な有機溶剤を使用する場合には、導電率を高めるために少量の、一般に有機溶剤に対して1重量%以下の水を添加することができる。有利な電解質有機溶剤としては、例えばアルコール、エーテル、例えば1,2-メトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン及びメチルテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、N-メチルピロリドン、及びプロピレンカルボネート、同様にこれらの溶剤の混合物或いは又エチレングリコール、プロピレングリコール、又はテトラヒドロフランから誘導されるポリグリコールポリプロピレングリコール、又はエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体等がある。さらに米国特許第3,574,072号明細書に記載されているような水性電解質系とすることもできる。

又導電性塩としては、イオン性もしくはイオン化可能な化合物、特に酸化性の強酸又は酸性基を有する、場合によりアルキル基及び/又はニトロ基で置換された芳香族化合物の陰イオンを有する

の際に重合させる。この場合モノマー濃度は、通常電解質溶液1ℓあたり約0.1モルである。しかしながらこの濃度は大幅に下回ってもよく、又大幅に上回ってもよい。本発明の方法において、電解質溶液中でのモノマー及び導電性塩の濃度は、電解時間が非常に長ければ次第に低下するので、所望により電解中に新鮮なそれらを補充することができる。この操作は、電解質溶液をポンプで循環させ、かつモノマー及び/又は導電性塩を所望の量で電解装置本体の外部で調合する形式で実施するのが最も望ましい。しかしながら本発明の連続的方法により単一性の均一な重合体フィルムを製造する場合、電解質溶液内のモノマー及び/又は導電性塩の濃度を強いて一定にする必要はなく、従って上述の操作を簡単な密閉式電解槽で電解質溶液を循環させないでも実施することができる。

本発明の方法では、上述したモノマー及び/又は導電性塩は、電解質溶剤中に溶解される。この電解質溶剤としては、自公知のかつ慣用の極性有機溶剤を使用することができる。水と混合可能

ものを使用することができる。好ましい導電性塩としては、陽イオンとしてアルカリ金属イオン、特に Li^+ 、 Na^+ もしくは K^+ 、 NO^+ 及び NO_2^+ 等の陽イオン、又は特に窒素及び燐、例えば R_4N^+ 型或いは R_4P^+ 型(該式中、基Rは相互に無関係に水素原子、低級アルキル基、有利には1～6個の炭素原子を有するもの、脂環式基、有利には6～14個の炭素原子を有するもの、又は芳香族基、有利には6～14個の炭素原子を有するものを表す。)のオニウム陽イオンである例えばテトラメチルアンモニウム陽イオン、テトラエチルアンモニウム陽イオン、トリ-n-ブチルアンモニウム陽イオン、テトラ-n-ブチルアンモニウム陽イオン、トリフェニルホスホニウム陽イオン等を含有する化合物がある。他方、導電性塩の陰イオンとしては、 BF_6^- 、 AsF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_5^- 、 SbCl_2^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等のアニオン、さらに例えば $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 陰イオン、場合によりアルキル基で置換された芳香族スルホン酸の

陰イオン等、特に好ましくはベンゼンスルホン酸陰イオンもしくはトシレート陰イオン等酸性基を有する芳香族化合物の陰イオンがある。そして陰イオンの他の態様として、ニトロ基で置換された酸性ニトロ芳香族化合物をベースとする、例えばニトロフェノール、ニトロ基置換された芳香族カルボン酸及びニトロ基置換された芳香族スルホン酸の塩があり、特にニトロ、ジニトロ、トリニトロフェノール、ニトロ、ジニトロ、トリニトロ安息香酸、並びにニトロ、ジニトロ、トリニトロベンゼンスルホン酸等の導電性塩が好ましい。本発明方法における導電性塩濃度は、1ℓあたり一般に0.001～1モル、好ましくは0.01～0.1モルである。

本発明の方法は、隔膜を有するかもしくは有しない槽、陰極部材、陽極部材及び外部直流電源からなる電解槽もしくは電解装置を用いて実施することができる。そして本発明の主要な特徴は、ピロールの電気化学的重合を、連続して可動であり、かつ連続して平面を形成するよう構成された陽極

フィルムが折出する速度で走行させる。その後、形成されたフィルム状重合体を、電解質溶液内に連続的に回転するドラムの表面又は電解質溶液を経て連続的に搬送されるエンドレスベルトの表面から剥離し、場合により表面に付着した導電性塩を除去するために溶剤で洗浄し、かつ乾燥させた後にロール状に巻き取ることができる。

本発明の実施例におけるドラム又はロールの周りを巡回、走行するエンドレスベルトは、完全に電解溶液内に浸漬されていてもよい。この場合には、電解質溶液内で生成する重合体フィルムは、陽極部材の表面から引き出し、かつ剥離する必要がある、このためには適当な剥離装置、例えばスクレーパ、ドクターナイフ又は周期的に走行する片面もしくは両面接着フィルムを使用することができる。しかしながら、一般に回転ドラム又はロールの周りを巡回、走行するエンドレスベルトの一部分だけ電解質溶液中に浸漬され、それにより電解質溶液中で陽極部材上に析出したフィルム状重合体を電解質溶液から搬出し、電解質溶液の外

部材及び陰極部材を電解質溶液内で走行させ、或いはさらに上述のごとく平行に移動する陽極部材と陰極部材の間にピロール又はピロール又はモノマーを含む電解質溶液を通過させつつ実施することである。

本発明の方法の簡単かつきわめて有利な実施態様は、表面に陽極部材の素材が施されている円筒体又は陽極部材の素材が表面を形成している円筒体と、表面に陰極部材の素材が施されている円筒体又は陰極部材の素材が表面を形成している円筒体とを電解質溶液内に浸漬、回転させつつ電解をする態様である。この場合、円筒体としては、ドラム及び単なるドラムジャケット、即ち中空円筒体等の形態がある。さらに円筒体の代わりに、電解装置内に配置されたローラの周りを巡回、走行する、表面に陽極部材の素材を含有するエンドレスベルト及び表面に陰極部材の素材を含有するエンドレスを使用することもできる。電解装置内では、これらドラムもしくはエンドレスベルトを各電解条件下で陽極部材上に所望の厚さの重合体フ

部で、場合により上記と同様に適当な剥離装置を用いてドラムもしくはエンドレスベルトの表面から剥離することができ、ついで剥離により露出した表面を有する陽極部材を再び電解質溶液中に走入させる。この最後に記述した回転ドラムもしくはロールの周囲を巡回するエンドレスベルトの一部分だけを電解質溶液中に浸漬する場合は操作上、特に陽極部材からフィルム状重合体を剥離するのに都合のよい方法である。

本発明の方法では、陽極部材として原則的に任意のかつ公知のあらゆる電極材を使用することができる。陽極部材がドラム又はエンドレスベルトの表面である場合には、該表面は形成されたフィルム状重合体から困難なく剥離され得るように処理されているべきである。この場合、陽極部材としては、特に貴金属、例えば白金、モリブデン、タングステン又はステンレススチール、特にニッケル又はチタンが好ましく、又陽極部材の表面は、できるだけ平滑であることが望ましい。陽極部材が、例えばロール状体から電解質溶液内に引き入

れられる有膜の帯状体である場合には、陽極部材として前記金属の他に得られるフィルム状重合体が固着し、従って陽極部材から剥離することができないか又はきわめて困難であるような材料を使用することもできる。このような場合として、例えば陽極部材としては導電性重合体、例えばp-導電性ポリアセチレン又はp-導電性ポリフェニレンを使用する場合である。この場合、導電性重合体は、直接フィルム状で使用するか、又は適当な形式で支持体上に施すことができる。この場合には、ピロール及び重合により併用されるモノマーは、陽極部材として使用される導電性重合体上に化学結合して重合する。従ってこの方法は、高導電率を有する膜状に構成された共重合体フィルムを任意の長さ及び大きさで製造することができる。

例えば回転ドラム又はロールの周りを巡回、走行するベルトを使用して、形成されたフィルム状重合体を陽極部材から剥離する場合には、陽極部材の長手周縁部の表面には、非導電性材料が被覆

のである。そのため、電解質溶液内の一部或いは電解質溶液外において、走行する前記の陽極部材及び陰極部材、特に陰極部材の表面を洗浄することが望ましい。即ち、上述した本発明におけるピロール系組成物の電気化学的反応においては、陽極部材上で酸化反応によりピロール重合体が生成すると共に、陰極部材上においても還元反応により他の反応生成物が生じ、この反応生成物の濃度が大きくなると、陰極における電極作用が劣化して全体の電気化学反応が遅滞し、さらに高濃度になると、この電気化学反応が停止してしまうこともある。従って、本発明の製造方法を実施する装置においても、電極を構成するドラムやエンドレスベルトの回転或いは走行する過程の一部分に摩擦布、ブラシ等の洗浄機構を設け、陽極部材及び陰極部材の電極面を摩擦、研磨等を行って常に清浄な状態にしておくのである。このようにすることによって、常に高い品質の重合体フィルムを長時間連続して製造することができる。

本発明の導電性フィルムの製造方法によれば、

されているときわめて有利である。この被覆のためには、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン及び特にポリテトラフルオールエチレン等の重合体がある。この種の膜における被覆は、陽極部材の重合体フィルムの剥離を容易にする。それというのも重合体は、陽極部材上の被覆された両端縁部の間にのみ析出し、かつこれらの縁部では重合体フィルムを剥離し易いからである。同様にロールの周りを巡回、走行するエンドレスベルトを使用する際にも、ベルトの背面、即ち搬送ロール上を走行する面が非導電性材料からなるか又は該材料で被覆し、それによって重合体をエンドレスベルトの表面側だけに析出するようにするとよい。

冒頭に説明したように、従来技術においては、陰極部材を反応溶液系内に固定し、浸漬したまま上述の製造操作を長時間続けると、陰極部材は、その陰極活性を失ってしまうことがあったが、本発明においては、特に上述した電解質溶液内の陽極部材及び陰極部材を常に清浄な状態にしておく

種々の厚さの自立性ある導電性フィルムを製造することができる。得られるフィルムの厚さは、一般に10～100μmの範囲内にある。この場合、フィルムの厚さは、電解質溶液内の陽極活性材料の対流時間により並びに特に電流密度により変化させ、かつ調整することができる。得られたピロール重合体からなるフィルムは、付着した導電性塩を溶剤で洗浄し、かつ30～150℃の温度で、好ましくは真空下で乾燥することができ、引続き任意の形状に裁断、加工して種々の用途に使用することができる。

本発明に基づいて製造されるピロールの重合体は、少なくとも部分的にその製造過程で使用された導電性塩の陰イオンを含有する高い導電性系である。従ってこの重合体は、ピロールの重合体の陽イオンと反対イオンからなる錯体と称することもできる。ピロールの重合体の導電率は、2点法又は4点法によって測定して一般に $10^0 \sim 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の範囲にある。その他の点では、本発明により製造された導電性フィルムは、従来

公知の方法により製造されたものと同じ特性を有し、各々の用途に供せられる。

〔実施例〕

第1図に示す電解装置により、本発明の導電性フィルムの製造方法を実施した。

この電解装置において、ガラス製電解槽1内の陰極ベルト用ロール5c-1、5c-2、5c-3、5c-4、等に陰極部材3として幅10cmのステンレススチールフィルムベルトを、陽極ベルト用ロール5a-1、5a-2、5a-3、5a-4等に陽極部材4として裏面を絶縁被覆した幅10cmの白金メッキニッケルフィルムベルトを懸架し、配置した。陰極ベルト3と陽極ベルト4は、電解槽1内ではほぼ平行に配置されている。電解槽1内にアセトニトリル5、000ml、ピロール25g及びテトラエチルアンモニウムパラトルエンサルホネート支持塩100gからなる電解質溶液2を容れ、両ベルト3、4を速度150cm/分で走行させ、電流密度5mA/cm²で通電して実施した。

その結果、陽極ベルト4上に厚さ60μmのボ

リビロールフィルム6が生成した。このフィルム6を巻取ドラム7の回転によって陽極ベルト4から剥離し、巻き取り、さらにアセトニトリルで洗浄し、乾燥させ、所望のポリビロールフィルムが得られた。

このポリビロールフィルムの電導度を測定したところ、30S/cmであった。電解は12時間連続して実施することができた。

〔発明の効果〕

本発明によれば、導電性フィルムの製造方法を実施する装置において、陰極部材の機能劣化を生ずることなく、品質の良好な導電性ポリビロール系フィルムを容易に連続して、しかも経済的に生産することができるというきわめて優れた効果が奏せられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を実施するための導電性フィルム連続製造装置の概要を示す断面図である。

- 1：電 解 槽、
2：電解質溶液、

- 3：陰 極 部 材（ベルト）、
4：陽 極 部 材（ベルト）、
5c-1、5c-2、5c-3、5c-4：

陰極ベルト用ロール、

- 5a-1、5a-2、5a-3、5a-4：

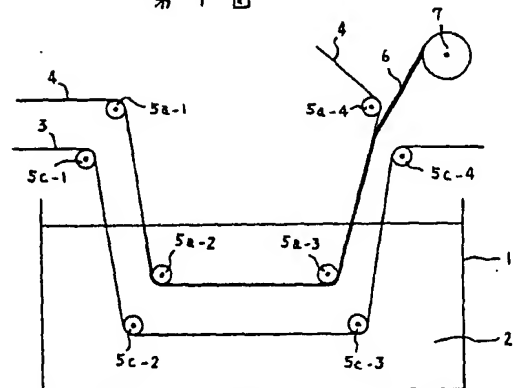
陽極ベルト用ロール、

- 6：重合体フィルム、
7：巻 取 ド ラ ム。

代理人 弁理士 薄 田 利 幸



第 1 図



- | | |
|---------|-----------|
| 1：電解槽 | 5a：陽極ベルト用 |
| 2：電解質溶液 | ロール |
| 3：陰極部材 | 5c：陰極ベルト用 |
| 4：陽極部材 | ロール |
| | 6：重合体フィルム |
| | 7：巻取ドラム |